

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-255576

(43)Date of publication of application : 16.10.1990

(51)Int.Cl. C04B 35/64
B01D 53/36
C04B 35/16

(21)Application number : 01-074825 (71)Applicant : NGK INSULATORS LTD
(22)Date of filing : 29.03.1989 (72)Inventor : YASUDA KEIJI
NAKAYOKU KAZUO
MIYAHARA KAZUHIRO
WADA YUKIHISA

(54) METHOD FOR CALCINING CERAMICS HONEYCOMB STRUCTURAL BODY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a sintered article of a required size by specifying calcination conditions at the time of calcining the honeycomb structural body obtd. by extrusion molding of the compd. of ceramics raw materials forming cordierite.

CONSTITUTION: The chemical compsn. of the essential components consists, by weight, of 42 to 56% SiO₂, 30 to 45% Al₂O₃, and 12 to 16% MgO. Talc, kaolin, and other cordierite forming raw materials are so mixed that the essential components of the crystal phase consist of the cordierite. These materials are mixed and kneaded and a molding assistant and/or molding agent is added to the mixture prepd. in such a manner. The mixture is then plasticized extrudably and is extrusion-molded to the honeycomb structural body. The resulting honeycomb structural body is calcined by controlling the heating up temp. at the time of calcination to $\leq 60^{\circ}$ C/hr in the temp. region where the body shrinks thermally or by stopping the heating up for a prescribed period of time or by combining both. The phenomenon in which the shrinkage ratio is varied by a difference in temp. in the respective parts of the honeycomb structural body is relieved or decreased by this method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-255576

⑬ Int. Cl.³

C 04 B 35/64
B 01 D 53/36
C 04 B 35/16

識別記号

庁内整理番号

C 7158-4G
C 8516-4D
A 8924-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 セラミックハニカム構造体の焼成法

⑯ 特 願 平1-74825

⑰ 出 願 平1(1989)3月29日

⑱ 発 明 者 安 田 啓 二 愛知県丹羽郡扶桑町大字高雄字扶桑台278番地
⑱ 発 明 者 中 裕 運 雄 愛知県名古屋市熱田区高蔵町10番28号
⑱ 発 明 者 宮 原 一 浩 愛知県名古屋市瑞穂区竹田町2丁目15番地 日本ガイシ南
社宅201号
⑱ 発 明 者 和 田 幸 久 愛知県愛知郡日進町大字梅森字株山110番地の812
⑲ 出 願 人 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 セラミックハニカム構造体の焼成法

2. 特許請求の範囲

1. 主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 : 42~56%、 Al_2O_3 : 30~45%、 MgO : 12~16%で結晶相の主成分がコーージェライトから成るようにクルク、カオリンおよび他のコーージェライト化原料を調合し、ハニカム構造体に押し出し成形後、該ハニカム構造体を所定の雰囲気、所定の温度の状態で焼成する方法において、

前記ハニカム構造体が熱収縮する温度領域にて、焼成時の昇温速度を少なくとも $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とするか、昇温を所定時間停止するか、または $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とすることと昇温を所定時間停止することを組み合わせることを特徴とするセラミックハニカム構造体の焼成法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、コーージェライト質セラミックハニカム構造体、特に自動車排ガスの浄化用触媒担体に用いられる高強度で低膨張性のハニカム構造触媒担体を焼成するのに好適な焼成法に関するものである。

(従来の技術)

従来、コーージェライト形成セラミック原料と成形助剤又は造孔剤とを混合し、調合して得たセラミック杯土を押し出し成形して、セラミックハニカム成形体を作製した後、作製したセラミックハニカム成形体を所定温度下で連続炉(トンネル炉)又は単独炉により焼成して最終的なセラミックハニカム構造体を得ていた。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 : 42~56%、 Al_2O_3 : 30~45%、 MgO : 12~16%で結晶相の主成分がコーージェライトから成るようにクルク、カオリンおよび他のコーージェラ

イト化原料を調合し、押し出し成形したコーゼライト質ハニカム構造体においては、焼成後の自動車排ガス浄化用触媒担体に要求される製品特性（例えば熱膨張係数、吸水率、耐熱衝撃性等）を適正值とするために、1000℃以上の昇温速度は70℃/Hr以上としていた。ハニカム構造体は、ハニカムセル内に空気層をもつ構造体であるため熱が伝わりにくく、70℃/Hr以上の昇温条件ではハニカム構造体内外、上下で温度差が生じてしまうためであった。

また、主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 : 42~56%、 Al_2O_3 : 30~45%、 MgO : 12~16%で結晶相の主成分がコーゼライトから成るようにタルク、カオリンおよび他のコーゼライト化原料を調合し、押し出し成形したハニカム構造体は、1000℃以上において、急激に収縮する。そのため成形品の内外に、または上下に温度差が発生するため、これにより焼成すべき成形品の上記急激な収縮が上下および／または内外で異なり、これを原因として焼成品の寸法に変形が発生する

ある。例えば第4図に示すように、コーゼライト系のハニカム素体では、900℃以上の温度範囲において昇温速度80℃/hrの割合で温度を上げて行くと、1100℃付近から素体の熱収縮が始まり、急激に収縮した後、約1180℃で収縮率が極小となり、その後徐々に膨張し、1410℃で4時間保持すると、さらにもとの形状に戻ろうとある程度膨張するという特性があるのを確認した。

また、上記問題点で説明したような素体の変形は、素体の収縮温度域において上下および／または内外の温度差により素体の部位の収縮の割合が異なる事を原因として生じるものと考えられる。そのため、上記素体が急激に収縮する温度領域において、昇温速度を遅くするか、または一定温度に保持すれば、素体の上下または内外等の部位における温度格差のために、各部位の収縮量の差が、緩和若しくは低減され、また焼結あるいは未焼結の部位が混在することが少なくなり、製品寸法の良好なハニカム構造体を得ることができる。

という問題点があった。

本発明の目的は上記課題を解決し、所要の寸法を得ることができる焼成法を提供せんとするにある。

（課題を解決するための手段）

本発明の焼成法は、特に、主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 : 42~56%、 Al_2O_3 : 30~45%、 MgO : 12~16%で結晶相の主成分がコーゼライトから成るようにタルク、カオリンおよび他のコーゼライト化原料を調合し、ハニカム構造体に押し出し成形後、該ハニカム構造体が熱収縮する温度領域にて、焼成時の昇温速度を少なくとも60℃/Hr以下とするか、昇温を所定時間停止するか、または60℃/Hr以下とすることと昇温を所定時間停止することを組み合わせることを特徴とするものである。

（作 用）

焼成すべきハニカム素体の中には、焼成時に素体の主として化学組成の相転移を原因として、焼成中に所定温度域において急激に収縮するものが

（実施例）

本発明の焼成法におけるセラミックハニカム構造体としては、従来から低膨張コーゼライトセラミックスの組成として知られているコーゼライト理論組成点（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）を中心とした重量基準で SiO_2 : 42~56%、好ましくは47~53%、 Al_2O_3 : 30~45%、好ましくは32~38%、 MgO : 12~16%、好ましくは12.5~15%の領域となるように、微粒のタルク、カオリン、アルミナおよび他のコーゼライト化原料を調合し、混合混練し、この混合物に成形助剤及び／又は造孔剤を加えて押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造体に押し出し成形後乾燥したものを使用し、使用される微粒タルクは特にアルカリ成分の少ないものが好ましく、また、タルク、カオリンの微粒化に際し、乾燥、焼成時での収縮等によるハニカム構造体亀裂発生に抑制に効果的な仮焼タルク、仮焼カオリンを使用すると良く、このときの粒度は生原料と同様の微粒物を使用する。

尚、成形助剤としては、例えばメチルセルロー

ス、カルボキシメチルセルロース、ポリビニールアルコール、澱粉糊、小麦粉、グリセリンなどの有機バインダーや界面活性剤、ワックス等のなかから用途に合ったものを選択し、また造孔剤としては、例えばグラファイト、澱粉、おがくず等のなかから適合するものを選択するのが好ましい。

次いで本発明により、温度1100℃より低い温度領域および1250℃より高い温度領域にて昇温速度を100℃/hrとし、温度1100～1250℃の範囲では、本発明により昇温速度を60℃/hr以下（ただし前記の温度範囲内での一定温度保持をも含むものとする）として焼成を行う。

実施例1

原料がタルク、カオリンおよびアルミナで化学組成がコーゼライト質となるようにセラミック原料を調合し混合し、この混合物に成形助剤として澱粉糊を加え、さらに造孔剤としておがくずを加えて可塑化し、成形し、乾燥した成形品を準備する。

この成形品は表1に示すように、その形状が、

外径60φ×長さ70mmのやや小型の円筒形状、長径150mm×短径80mm×長さ180mmの楕円柱形状、およびやや大型の外径180φ×長さ200mmの円柱形状であり、これら3種類の成形品を複数個作製した。

この成形品を連続炉の炉内を移動可能な台車に載置された棚上に配置して、昇温速度を100℃/hrに設定して昇温する。また、この昇温を、例えば両側の炉壁に挿入された燃焼用バーナーにて行う場合には、成形品即ちセラミックハニカム構造体に直火が当たらないように棚の外側の支柱の間にムライト混入築地よりなる中実の直火防止板を配置するのが良い。

ところで上記のごとき昇温中に、本発明により、

- 1) 1100～1150℃の温度範囲において、昇温速度を40℃/hrで焼成した試料（これを表1において「ヒートカーブ(1)」と記す）、
- 2) 温度範囲1150～1200℃で昇温速度を50℃/hrで焼成した試料（これを表1において「ヒートカーブ(2)」と記す）、

3) 温度範囲1200～1250℃で昇温速度を30℃/hrで焼成した試料（これを表1において「ヒートカーブ(3)」と記す）、

4) 温度範囲1100～1250℃で昇温速度を40℃/hrで焼成した試料（これを表1において「ヒートカーブ(4)」と記す）、

を夫々得た。

また比較のために、昇温速度を通常通りに100℃/hrで焼成した比較品（これを表1において「通常ヒートカーブ」と記す）も得た。

なお、前記試料において、最高温度が1410℃で温度を一定にし、4時間保持した後、降温速度150℃/hrで降下させた。

この昇温過程の様子を第1図のグラフ図で示す。

このグラフ図において、破線はヒートカーブ(1)を、一点線はヒートカーブ(2)を、細実線はヒートカーブ(3)を、2点鎖線はヒートカーブ(4)を、太実線は通常ヒートカーブをそれぞれ示している。

表 1

		通常焼成			ヒートカーブ(1)			ヒートカーブ(2)			ヒートカーブ(3)			ヒートカーブ(4)		
昇温	1000℃～1100℃	100℃/H			100			100			100			100		
	1100℃～1150℃	100			40			100			100			40		
速度	1150℃～1200℃	100			100			50			100			40		
	1200℃～1250℃	100			100			100			30			40		
℃/H	1250℃～1400℃	100			100			100			100			100		
製品形状		円: 長径・長さ 60φ×70	楕円 長径・短径・長さ 150×80×180	円: (長径・長さ) 180φ×200	(同 左)			(同 左)			(同 左)			(同 左)		
寸法	寸法上下差	1.5	1.7	2.0	0.8	1.0	1.2	0.6	0.8	0.9	0.8	0.9	1.1	0.3	0.4	0.5
変形量 (mm)	中凹量	1.3	1.5	2.5	0.7	0.9	1.1	0.3	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0	0.2	0.3
	セル湾曲量	1.0	1.5	2.0	0.8	1.2	1.7	0.4	0.6	0.8	0.5	0.8	1.0	0.2	0.3	0.5
	曲がり量	1.2	1.5	1.7	0.6	0.8	1.0	0.3	0.6	0.8	0.6	0.8	1.0	0.1	0.2	0.4
総合評価		×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

このような焼成を行った焼成品を第3図に示すように寸法を測定した。まず寸法上下差は、第3図(1)に図示するように試料品の上端の直径D1と下端の直径D2の差をとった寸法D1-D2であり、中央部のへこみ量(表にて中凹量と記す)D3は、第3図(2)に示すように試料品の下端部の中央部が上端部の中央部へ向けてへこんだ量を測定した寸法であり、セル湾曲量D4は、第3図(3)に示すようにハニカム構造体の断面中央部における湾曲量を測定した寸法であり、曲がり量D5は、第3図(4)に示すようにハニカム構造体の外周壁が側方に湾曲した場合に外周壁の凹側の曲がり量を測定した寸法である。表1から分かるように、1100～1250℃の範囲内で50℃毎に昇温速度を低下させた試料は、寸法誤差のある程度の低下がみられ、さらに上記温度範囲の全域において昇温速度を低下させた試料はさらに良好な寸法誤差の低下がみられた。

実施例2

第1実施例と同様にして作製したコージュライト質ハニカム成形体を準備する。

この成形品は表2に示すように、その形状が、長径50mm×短径30mm×長さ70mmの楕円柱形状、外径120φ×長さ150mmの円筒形状、および長径80mm×短径70mm×長さ220mmの楕円柱形状の3種類の成形品を複数個用意した。

この成形品を実施例1と同様にして連続炉にて、昇温速度を100℃/Hrに設定して昇温する。ただし、この昇温中に表2に夫々示すような温度で昇温を一旦停止し、その温度に夫々所定時間維持した。

1. 1125℃×1時間(ヒートカーブ(1))
2. 1150℃×2時間(ヒートカーブ(2))
3. 1175℃×3時間(ヒートカーブ(3))
4. 1200℃×1.5時間(ヒートカーブ(4))

この昇温過程の様子を第2図のグラフ図で示す。この図面中に、試料のヒートカーブ1～4を破線、一点鎖線、細実線、および2点鎖線で夫々表している。なお、比較のために昇温速度を通常どおりに100℃/Hrで通常焼成した比較品も併せて表2および第2図のグラフ図に記し、グラフにおいて

は、その通常ヒートカーブを太実線にて示している。

表 2

		通常焼成			ヒートカーブ(1)			ヒートカーブ(2)			ヒートカーブ(3)			ヒートカーブ(4)		
昇温 キープ条件		なし			1125℃×1hr			1150℃×2hr			1175℃×3hr			1200℃×1.5hr		
速度 上記以外の 1000~1400℃昇温		100℃/h			100℃/h			100℃/h			100℃/h			100℃/h		
製品形状		精円 長さ・短径・長さ 50×30×70	円: (長さ・長さ) 120φ×150	精円 長さ・短径・長さ 180×70×220	(同 左)			(同 左)			(同 左)			(同 左)		
寸法	寸法上下差	1.5	1.7	2.0	0.9	1.1	1.3	0.6	0.7	0.9	0.3	0.4	0.5	0.5	0.6	0.8
変形量 (mm)	中凹量	1.3	1.5	2.5	0.7	0.8	1.0	0.2	0.5	0.6	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.5
	セル湾曲量	1.0	1.5	2.0	0.6	1.0	1.3	0.4	0.6	0.8	0.3	0.4	0.6	0.3	0.5	0.8
	曲がり量	1.2	1.5	1.7	0.6	0.8	1.0	0.3	0.6	0.7	0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.7
総合評価		×	×	×	○	○	○	○	○	○	●	●	●	○	○	○

このような焼成を行った焼成品を実施例1と同様に第3図に示すように寸法測定を行った。本発明により所定温度で昇温を一旦停止して焼成したものは、焼成品の変形が少なく、寸法許容差が所定範囲内に包含され、良好な製品を得ることができる。

本発明はコージュライト系のセラミックハニカム構造体の焼成について例をあげて述べたが、その他の材料についてもコージュライト系と同様な相転移を生じるものであれば、その特有の収縮温度領域があり、それに併せて昇温速度の低下または昇温の所定時間の停止を行って、焼成すれば、寸法精度の良好な製品を得られることは当業者であれば容易に推察することが可能である。

(発明の効果)

以上詳細に説明したところから明らかなように、本発明のセラミックハニカム構造体の焼成方法によれば、ハニカム構造体の熱収縮温度領域において、一部温度領域若しくは全温度領域にわたり昇温速度を低下または零とすれば、各部位における

温度格差のために収縮する割合が異なる現象を緩和若しくは低減することができ、製品寸法が良好な製品を得ることができ、また歩留り良くハニカム構造体を製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の焼成法の一実施例としての焼成スケジュールを示すグラフ図、

第2図は同じく他の実施例としての焼成スケジュールを示すグラフ図、

第3図は焼成した焼成品の寸法変形を測定した様子を説明図、

第4図はコージュライト質ハニカム構造体の熱収縮曲線を示すグラフ図である。

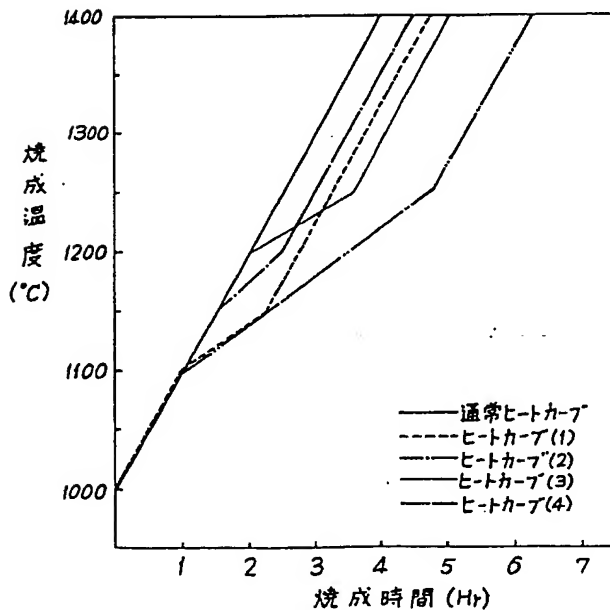
特 許 出 願 人 日 本 碍 子 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 杉 村 曉 秀

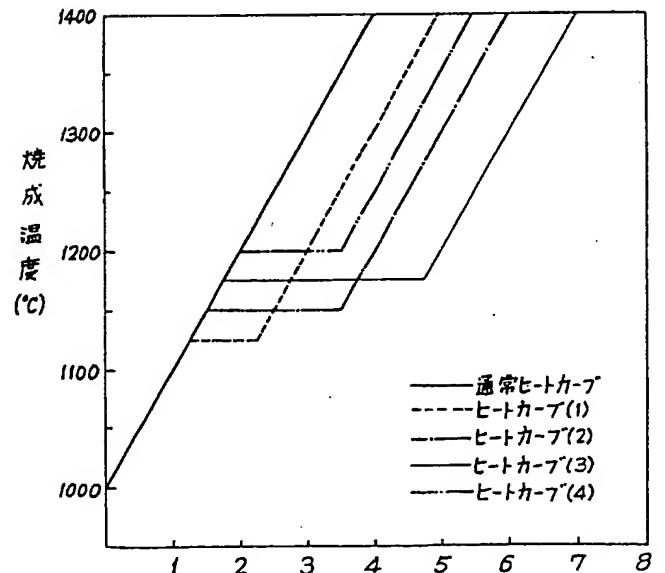
同 弁 理 士 杉 村 興 作



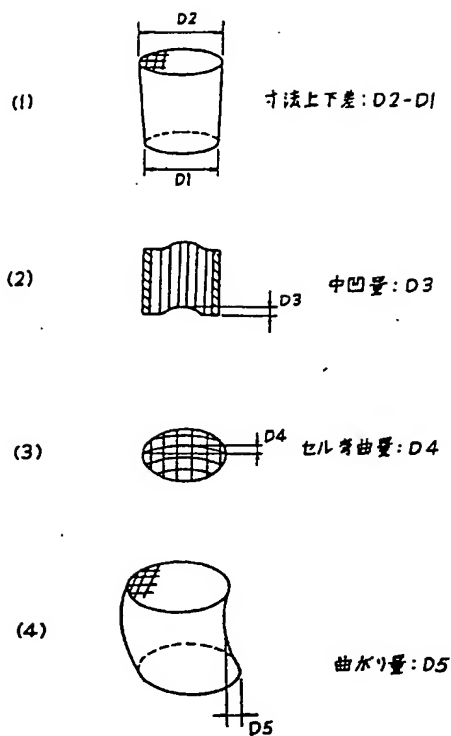
第 1 図



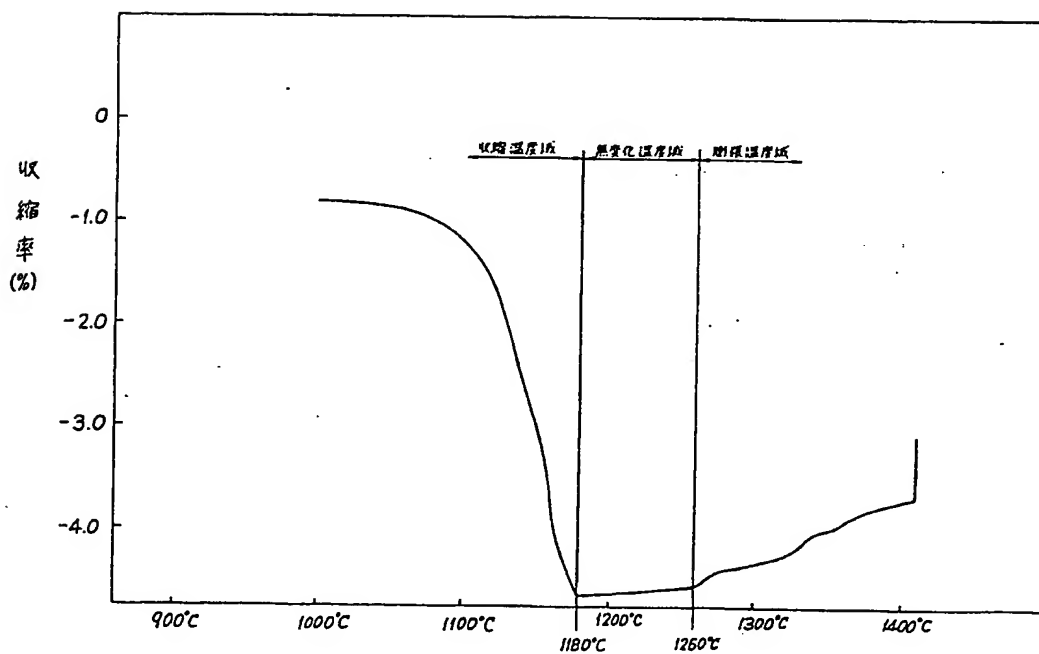
第 2 図



第 3 図



第 4 図



手 続 補 正 書

平成 2 年 4 月 25 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

平成 1 年 特 許 願 第 7 4 8 2 5 号

2. 発明の名称

セラミックハニカム構造体の焼成法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 愛知県名古屋市中区須田町2番56号

名 称 (406)日本碍子株式会社

代表者 小 原 敏 人

4. 代 理 人

住 所 ①100 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話 (581)2241番 (代表)

氏 名 (5925) 弁理士 杉 村 曉 秀

住 所 同 所

氏 名 (7205) 弁理士 杉 村 興 作

5. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」「発明の詳細な説明」の欄
および図面

6. 補正の内容 (別紙の通り)

方 式
表 示



1. 明細書の特許請求の範囲を下記の通り訂正する。

「2. 特許請求の範囲

1. 主成分の化学組成が重量基準で SiO_2 : 42 ~ 56%、 Al_2O_3 : 30 ~ 45%、 MgO : 12 ~ 16% で結晶相の主成分がコージュライトから成るようにタルク、カオリンおよび他のコージュライト化原料を調合し、ハニカム構造体に押し出し成形後、該ハニカム構造体を所定の雰囲気、所定の温度の状態で焼成する方法において、

前記ハニカム構造体が熱収縮する温度領域にて、焼成時の昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とするか、昇温を所定時間停止するか、または $60^\circ\text{C}/\text{Hr}$ 以下とすることと昇温を所定時間停止することを組み合わせることを特徴とするセラミックハニカム構造体の焼成法。」

2. 明細書第2頁第20行~第3頁第1行の「コージュライト」を「コージュライト」と訂正する。
3. 同第4頁第12行の「少なくとも 60°C 」を「 60°C 」と訂正する。
4. 同第5頁第8行の「.....認定した。」の後に以下の文章を加入する。
「しかし、前記の熱収縮が始まる温度や収縮が極小となる温度は、コージュライト化原料の粒度が異なったり、主成分の化学組成が異なることにより、更に低温域や高温域にずれることがある。」
5. 同第5頁第16行の「温度格差のために、各部位の」を「温度格差による各部位の」と訂正する。
6. 同第6頁第17行の「亀裂発生に抑制に」を「亀裂発生の抑制に」と訂正する。
7. 同第9頁第1行の「 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ 」を「 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 」と訂正し、
同頁同行の「 $30^\circ\text{C}/\text{hr}$ 」を「 $60^\circ\text{C}/\text{hr}$ 」と訂正する。
8. 同第10頁の表1を別紙の通り訂正する。

表 1

		通常焼成		ヒートカーブ(1)			ヒートカーブ(2)			ヒートカーブ(3)			ヒートカーブ(4)				
昇温	1000℃～1100℃	100℃／H		100			100			100			100				
	1100℃～1150℃	100		40			100			60			40				
速度	1150℃～1200℃	100		100			50			60			40				
	1200℃～1250℃	100		100			100			100			40				
℃／H	1250℃～1400℃	100		100			100			100			100				
製品形状		円: 直径・長さ 60φ×70	楕円: 直径・短径・長さ 150×80×180	円: (直径・長さ) 180φ×200		(同 左)			(同 左)			(同 左)			(同 左)		
寸法	寸法上下差	1.5	1.7	2.0		0.8	1.0	1.2	0.6	0.8	0.9	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.5
変形量 (mm)	中凹量	1.3	1.5	2.5		0.7	0.9	1.1	0.3	0.6	0.7	0.2	0.3	0.4	0	0.2	0.3
	セル湾曲量	1.0	1.5	2.0		0.8	1.2	1.7	0.4	0.6	0.8	0.3	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5
	曲がり量	1.2	1.5	1.7		0.6	0.8	1.0	0.3	0.6	0.8	0.3	0.4	0.4	0.1	0.2	0.4
総合評価		×	×	×		○	○	○	○	○	○	●	●	●	●	●	●

9. 図面中、第1図を別紙訂正図の通り訂正する。

第 1 図

(訂正図)

